

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
10. April 2003 (10.04.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/029318 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08G 18/08,
18/28, C09D 11/00, C09B 67/00
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/10319
- (22) Internationales Anmeldedatum:
14. September 2002 (14.09.2002)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
101 47 404.0 26. September 2001 (26.09.2001) DE
101 49 268.5 5. Oktober 2001 (05.10.2001) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HEES, Ulrike [DE/DE]; Stamitzstrasse 13, 68167 Mannheim (DE).
EBERT, Sophia [DE/DE]; 117er Erhrenhof 5, 55118 Mainz (DE). SENS, Rüdiger [DE/DE]; Faselwiese 15,
67069 Ludwigshafen (DE). RAULFS, Friedrich-Wilhelm [DE/DE]; Tullastrasse 16, 68161 Mannheim (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: CROSS-LINKABLE POLYURETHANE BLOCK COPOLYMERS AND THEIR USE IN DISPERSION BINDING AGENT SYSTEMS

(54) Bezeichnung: VERNETZBARE POLYURETHAN-BLOCKCOPOLYMERE UND IHRE VERWENDUNG IN DISPERGIERBINDEMITTELSYSTEMEN



(57) Abstract: The invention relates to polyurethane block copolymers of general formula (I) to (IV), in which the variables are defined as follows: A represents a polyurethane block, which contains at least one hydrophilic group, B is a hydrophobic polyurethane block, X¹, X² are hydrophilic end groups and n is a whole number from 1 to 20. The invention also relates to the production of cross-linkable dispersion additives from the inventive polyurethane block copolymers and to the use of said cross-linkable dispersion additives for colorant preparations, in particular inks for ink-jet printing.

(57) Zusammenfassung: Polyurethan-Blockcopolymere der allgemeinen Formeln (I) bis (IV), in denen die Variablen wie folgt definiert sind: A ist ein Polyurethanblock, der mindestens eine hydrophile Gruppe enthält, B ist ein hydrophober Polyurethanblock, X¹, X² sind hydrophile Endgruppen, und n eine ist ganze Zahl von 1 bis 20; die Herstellung von vernetzbaren Dispergieradditiven aus den erfindungsgemässen Polyurethan-Blockcopolymeren, und die Verwendung der erfindungsgemässen vernetzbaren Dispergieradditive für Farbmittelzubereitungen, insbesondere in Tinten für den Ink-Jet.

WO 03/029318 A1

WO 03/029318 A1



SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

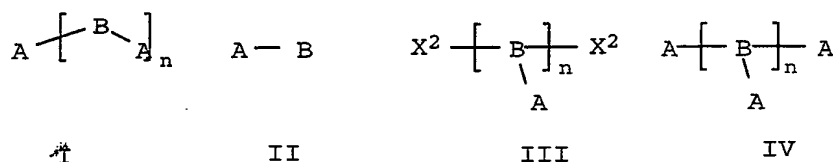
Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Vernetzbare Polyurethan-Blockcopolymere und ihre Verwendung in Dispergierbindemittelsystemen

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft Polyurethan-Blockcopolymere der allgemeinen Formeln I bis IV



in denen die Variablen wie folgt definiert sind:

A ist ein Polyurethanblock, der mindestens eine hydrophile Endgruppe X^1 enthält,

B ist ein hydrophober Polyurethanblock,

X^1, X^2 sind hydrophile Endgruppen, und

n ist eine ganze Zahl von 1 bis 20.

Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung vernetzbare Dispergierbindemittelsysteme, enthaltend die erfindungsgemäßen Polyurethan-Blockcopolymere und Melaminderivate, die Verwendung der erfindungsgemäßen Dispergierbindemittelsysteme zur Herstellung von Farbmittelzubereitungen und die so erhältlichen Farbmittelzubereitungen. Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung der erfindungsgemäßen Farbmittelzubereitungen in wässrigen und nicht-wässrigen Tinten für den Tintenstrahldruck, wässrige und nicht-wässrige Tinten für das Tintenstrahldruckverfahren, enthaltend die erfindungsgemäßen Farbmittelzubereitungen sowie ein Verfahren zum Bedrucken von flächigen Substraten nach dem Ink-Jet-Verfahren unter Verwendung der erfindungsgemäßen Tinten. Schließlich betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung der erfindungsgemäßen Dispergierbindemittelsysteme in Wasserbasislacken, High-Solid-Lacksystemen, lösemittelhaltigen Lacken, lösemittelfreien oder lösemittelarmen Lacken, lösemittelfreien oder lösemittelarmen Anstrichmitteln sowie nicht-wässrige Tinten, enthaltend die erfindungsgemäßen Dispergierbindemittelsysteme.

An Tinten, die beim Ink-Jet-Verfahren (Tintenstrahldruckverfahren wie Piezo Ink Jet, Continuous Ink Jet, Valve Jet) eingesetzt werden, werden hohe technische Anforderungen gestellt: Sie müssen zum Drucken geeignete Viskosität und Oberflächenspannung aufweisen, sie müssen lagerstabil sein, d.h., sie sollen nicht koagulieren oder flokulieren, und sie dürfen nicht zur Verstopfung der Druckerdüse führen, was insbesondere bei pigmentierten, also im Medium unlösliche Farbmittelteilchen enthaltenden Tinten problematisch sein kann. Die Anforderungen an die Lagerstabilität dieser Tinten beinhaltet zusätzlich, dass sich die dispergierten Farbmittelteilchen nicht absetzen. Schließlich müssen die Tinten im Falle des Continuous Ink Jet stabil gegen den Zusatz von Leitsalzen sein und bei Erhöhung des Ionengehaltes keine Tendenz zum Ausflocken zeigen. Außerdem müssen die erhaltenen Drucke den koloristischen Anforderungen genügen, d.h. hohe Brillanz und Farbtiefe zeigen, und gute Echtheiten, z.B., Lichtechtheit, und gutes Trocknungsverhalten aufweisen.

Diesen Anforderungen lässt sich durch geeignete Dispergieradditive begegnen. Aus der Literatur sind verschiedene Dispergieradditive bekannt, deren Eigenschaften jedoch weiter optimiert werden müssen.

Nach dem Bedrucken eines Substrates, beispielsweise eines textilen Substrates, sollen die Tinten auf dem Substrat verbleiben und keinesfalls beispielsweise beim Waschen des Textils wieder in einer Waschflotte dispergiert werden. Hierfür ist der Zusatz eines Bindemittels zur Tinte oder eine entsprechende Behandlung des Textils kurz vor oder aber nach dem Bedrucken erforderlich, was einen zusätzlichen Arbeitsschritt beinhaltet.

WO 00/17250 beschreibt die Verwendung von Dispergiermitteln mit Blockcopolymerstruktur, bestehend aus einem di- oder polyfunktionalen Isocyanat und einem Block, der an seinem Ende mit einer polaren Gruppe, beispielsweise COOH, terminiert ist und dessen Endgruppe mit beispielsweise Polyamiden oder Vinylgruppen tragenden N-haltigen Heterocyclen umgesetzt wurde. Mit derartigen Dispergiermitteln hergestellte Tinten zeigen zwar sehr gute Eigenschaften in Bezug auf Reibechtheit und Wasserechtheit, jedoch lässt bei Drucken auf Textil die Fixierung nach mehreren Waschen noch Optimierungsbedarf erkennen. Desgleichen lässt die Fixierung bei Substraten deutlich nach, die gebogen, geknickt oder gefaltet werden.

WO 99/41320 beschreibt Tinten für den Tintenstrahldruck, die als Dispergiermittel Polyurethane mit beispielsweise Dimethylolpropionsäure oder Polyethylenmonomethylether als dispergierende

Gruppen enthalten, und zwar statistisch über das Molekül verteilt. Die unter Verwendung der beschriebenen Tinten hergestellten Tinten zeichnen sich zwar durch gute Lagerstabilität und gute bis mäßig gute Druckeigenschaften aus, insbesondere was den Düsenausfall betrifft, jedoch ist die Fixierung der Drucke für kommerzielle Anwendungen zu gering.

WO 99/50364 beschreibt die Verwendung von Polyurethanen als Dispergiermittel in Tinten für das Ink Jet-Verfahren, die ein wasserlösliches sowie ein wasserunlösliches Lösemittel und Wasser enthalten. Die Polyurethane enthalten dispergierende, d.h. in Wasser löslich machende Gruppen, statistisch über das Molekül verteilt. Die Fixierung der Farbe lässt sich jedoch noch verbessern.

EP-A 0 739 959 beschreibt statistische Polyurethan-Copolymere und ihre Verwendung als Dispergiermittel.

WO 00/03081 beschreibt ein Verfahren zum Bedrucken textiler Substrate mit Hilfe des Tintenstrahl Druckverfahrens durch Vorbehandlung des Substrats mit einem Bindemittel. Dieses Verfahren verlangt einen zusätzlichen Arbeitsschritt. Es ist aus wirtschaftlichen Gründen sinnvoll, eine Tinte zu entwickeln, die den zusätzlichen Arbeitsschritt unnötig macht. Als Bestandteil dieser Tinten sind die aus dem Stand der Technik bekannten Dispergiermittel jedoch ungeeignet.

Es bestand also die Aufgabe, neue Dispergierbindemittelsysteme bereit zu stellen, welche die im Stand der Technik gefundenen Nachteile überwinden und ein einfaches Verfahren zum Bedrucken von textilen Substraten ermöglichen. Es bestand weiterhin die Aufgabe, unter Verwendung der neuen Dispergierbindemittelsysteme Tinten herzustellen und ein Verfahren zur Herstellung unter Verwendung der neuen Tinten bereit zu stellen. Es bestand weiterhin die Aufgabe, mit den neuen Tinten textile Substrate zu bedrucken, insbesondere nach dem Tintenstrahlverfahren.

In der Pigmentfärbung von textilen Substraten werden Pigment- und Binder enthaltende Färbeflotten in der Regel durch den sogenannten Klotzprozess mit anschließender Trocknung und Fixierung auf das Textil aufgetragen. Vorteilhaft an diesem Prozess ist der geringe Wasserverbrauch, weil keine weiteren Waschprozesse nötig sind, was ökologisch von Vorteil ist. Nachteilig ist, dass bei ausreichender Echtheit und gutem textilem Griff keine tiefen Farbtöne erzeugt werden können.

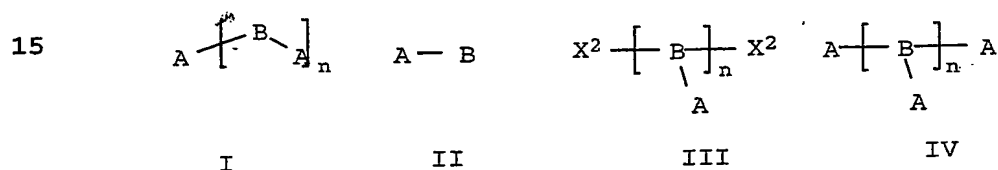
4

Es bestand also weiterhin die Aufgabe, neue Dispergierbindemittel bereit zu stellen, welche die im Stand der Technik genannten Nachteile nicht aufweisen und ein einfaches Verfahren zum Bedrucken und Färben von textilen Substraten ermöglichen.

5

Demgemäß wurden die eingangs definierten Polyurethan-Blockcopolymere und ihre Verwendung als Dispergierbindemittelsysteme gefunden.

10 Die erfindungsgemäßen Polyurethan-Blockcopolymere sind Blockcopolymere der allgemeinen Formeln I bis IV in denen die Variablen wie folgt definiert sind:



20

A ist ein Polyurethanblock, der mindestens eine hydrophile Endgruppe X^1 enthält,

25 B ist ein hydrophober Polyurethanblock,

X^1, X^2 sind hydrophile Endgruppen, und

n ist eine ganze Zahl von 1 bis 20.

30

Unter Polyurethanen sind dabei im Rahmen der vorliegenden Erfindung nicht nur solche Polymere zu verstehen, die ausschließlich durch Urethangruppen verknüpft sind, sondern in einem allgemeinen Sinne Polymere, die durch Umsetzung von Di- oder Polyisocyanaten mit Verbindungen erhalten werden können, die aktive Wasserstoffatome enthalten. Polyurethane im Sinne der vorliegenden Erfindung können also neben Urethangruppen auch Harnstoff-, Allophanat-, Biuret-, Carbodiimid-, Amid-, Ester, Ether-, Uretonimin-, Uretidion-, Isocyanurat- oder Oxazolidingruppen enthalten.

40 Als Übersicht sei beispielhaft genannt: Kunststoffhandbuch/ Saechtling, 26. Auflage, Carl-Hanser-Verlag, München 1995, Seite 491 ff. Insbesondere können Polyurethane im Sinne der vorliegenden Erfindung Harnstoffgruppen enthalten. Polyurethane im Sinne der vorliegenden Erfindung enthalten jedoch mindestens eine Urethangruppe.

5

Der Block A hat ein Formelgewicht M_n von 600 bis 30000 g, bevorzugt bis 10000 g, besonders bevorzugt bis 5000 g und ganz besonders bevorzugt bis 2000 g.

- 5 Der Block B hat ein Formelgewicht M_n von 600 bis 30000 g, bevorzugt bis 10000 g, besonders bevorzugt bis 5000 g und ganz besonders bevorzugt bis 2000 g.

Unter hydrophilen Endgruppen X^2 in den erfindungsgemäßen Polyurethan-Blockcopolymeren der allgemeinen Formel III sind gleiche oder verschiedene Gruppen zu verstehen, ausgewählt aus

- 15 - $-OH$, $O(CH_2-CH_2-O)_x-H$, $-O(-CHCH_3-CH_2-O)_x-H$, $-O(-CH_2-CHCH_3-O)_x-H$,
 $-O(-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-O)_x-H$, wobei x eine ganze Zahl von 1 bis 20, bevorzugt 1 bis 10 und besonders bevorzugt 1 bis 5 bedeutet;

- SO_3^- , $COOH$.

- 20 Polyurethan-Blockcopolymere der allgemeinen Formel I, II und IV sind bevorzugt. Besonders bevorzugt sind Polyurethan-Blockcopolymere der allgemeinen Formel I. Der Aufbau und die Synthese der erfindungsgemäßen Polyurethan-Blockcopolymeren sei beispielhaft an Verbindungen der Formel I erläutert.

- 25 Zunächst stellt man in getrennten Schritten die Blöcke A und B her. Zur Herstellung des hydrophoben Blocks B setzt man nach bekannten Methoden ein oder mehrere Diisocyanate mit einer oder mehreren Verbindungen um, die zwei gegenüber Isocyanat reaktive Gruppen trägt. Dabei können das oder die Diisocyanate NCO-Gruppen mit gleicher oder verschiedener Reaktivität aufweisen. Beispiele für Diisocyanate mit NCO-Gruppen gleicher Reaktivität aromatische oder aliphatische Diisocyanate, bevorzugt sind aliphatische Diisocyanate wie Tetramethylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, 35 Octamethylendiisocyanat, Decamethylendiisocyanat, Dodecamethylendiisocyanat, Tetradecamethylendiisocyanat, Trimethylhexandiisocyanat, Tetramethylhexandiisocyanat, 1,4-, 1,3- oder 1,2-Diisocyanatocyclohexan, 4,4'-Di(isocyanatocyclohexyl)methan, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-(isocyanatomethyl)cyclohexan (Isophoron- 40 diisocyanat) und 2,4- und 2,6-Diisocyanato-1-methylcyclohexan, wobei Hexamethylendiisocyanat und Isophorondiisocyanat besonders bevorzugt sind. Ein weiteres besonders bevorzugtes Diisocyanat ist m-Tetramethylxyloldiisocyanat (TMXDI).

- 45 Bevorzugte Diisocyanate mit NCO-Gruppen unterschiedlicher Reaktivität sind die leicht und billig verfügbaren Isocyanate wie beispielsweise 2,4-Toluylendiisocyanat (2,4-TDI), 2,4'-Diphenylme-

6

thandiisocyanat (2,4'-MDI), Triisocyanatotoluol als Vertreter für aromatische Diisocyanate oder aliphatische Diisocyanate, wie 2-Butyl-2-ethylpentamethylendiisocyanat, 2-Isocyanatopropylcyclohexylisocyanat, 2,4,4- oder 2,2,4-Trimethylhexamethylendiisocyanat, 2,4'-Methylenbis(cyclohexyl)diisocyanat und 4-Methyl-cyclohexan-1,3-diisocyanat (H-TDI).

Weitere Beispiele von Isocyanaten mit Gruppen unterschiedlicher Reaktivität sind 1,3-Phenylendiisocyanat, 1,4-Phenylendiisocyanat, 1,5-Naphthylendiisocyanat, Diphenyldiisocyanat, Tolidindiisocyanat und 2,6-Toluylendiisocyanat.

Natürlich kann man auch Mischungen von mindestens zwei der vorstehend genannten Isocyanate verwenden.

15

Man kann auch Anteile des Diisocyanats durch Polyisocyanate, beispielsweise Triisocyanat oder Tetraisocyanat, ersetzen, um Verzweigungen in den Polyurethanblock einzubauen.

20 Beispiele für Verbindungen, die zwei gegenüber Isocyanat reaktive Gruppen tragen wie beispielsweise OH, SH, NH₂ oder NHR, wobei R aus C₁-C₁₂-Alkyl ausgewählt wird, sind beispielsweise Diole und sekundäre Diamine. Bevorzugte Beispiele sind sekundäre Diamine, beispielsweise 1,4-Butylen-N,N'-dimethylamin, und insbesondere
25 lineare, oder verzweigte Alkandiole oder Cycloalkandiole mit 2 bis 10 C-Atomen im Alkylenrest; insbesondere kommen bevorzugt in Frage: Ethylenglykol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, Neopentylglykol, cis-1,2-Cyclohexandimethanol, trans-1,2-Cyclohexandimethanol sowie trans-1,4-Cyclohexandimethanol. Man kann auch Gemische der vorstehend genannten Verbindungen einsetzen. Weiterhin sind Verbindungen geeignet, die verschiedene gegenüber Isocyanat reaktive Gruppen enthalten, beispielsweise Thioglykol oder Ethanolamin oder Methyl-diethanolamin.

35 Geeignete Katalysatoren, welche insbesondere die Reaktion zwischen den NCO-Gruppen der Diisocyanate und den Hydroxylgruppen und Aminogruppen der Verbindungen, die zwei gegenüber Isocyanat reaktive Gruppen trägt, beschleunigen, sind die nach dem Stand der Technik bekannten und üblichen tertiären Amine, wie z.B. Triethylamin, Dimethylcyclohexylamin, N-Methylmorpholin, N,N'-Dimethylpiperazin, 2-(Dimethylaminoethoxy)-ethanol, Diazabicyclo-(2,2,2)-octan und ähnliche sowie insbesondere organische Metallverbindungen wie Titansäureester, Eisenverbindungen wie z.B. Eisen-(III)-acetylacetonat, Zinnverbindungen, z.B. Zinndiacetat, Zinndioctoat, Zinndilaurat oder die Dialkylderivate von
45 Zinndialkylsalzen aliphatischer Carbonsäuren wie Dibutylzinndiacetat, Dibutylzinndilaurat oder ähnliche. Die Katalysatoren wer-

den üblicherweise in Mengen von 0,0001 bis 0,1 Gew.-Teilen pro 100 Gew.-Teile Diol bzw. Diamin eingesetzt.

Bei der Synthese wird der Überschuss der Diisocyanate so berechnet, dass der B-Block so anfällt, dass er bei Erreichen des gewünschten Molekulargewichts noch zwei NCO-Gruppen trägt, die zur Reaktion mit Verbindungen befähigt sind, die aktive Wasserstoffatome tragen.

- 10 Wünscht man Verbindungen der allgemeinen Formel II oder III oder IV herzustellen, so stellt man einen hydrophoben Block mit einer beziehungsweise im Falle von Verbindungen der Formel IV von n NCO-Gruppen her.
- 15 Die Synthese des Blocks B wird im Allgemeinen in Substanz oder in einem aprotischen Lösemittel durchgeführt, beispielsweise in Tetrahydrofuran, Diethylether, Diisopropylether, Chloroform, Dichlormethan, Di-n-butylether, Aceton, N-Methylpyrrolidon (NMP), Xylol, Toluol, Methylethylketon (MEK), Methylisobutylketon (MIBK) oder 1,4-Dioxan. Bevorzugte Reaktionstemperaturen liegen im Bereich von 10°C bis zum Siedepunkt des eingesetzten Lösemittels. Die Reaktion wird im Allgemeinen drucklos durchgeführt, jedoch sind auch Reaktionen in Autoklaven bei bis zu 20 bar geeignet.
- 25 Um einen hydrophoben Block B mit n NCO-Gruppen herzustellen, baut man Verzweigungen in die Polyurethankette ein. Das gelingt dadurch, dass man dem Diisocyanat ein oder mehrere Triisocyanate wie beispielsweise Basonat® HB100 zusetzt. Alternativ kann man dem Diol ein oder mehrere Triole oder Tetraole wie beispielsweise
- 30 Glycerin, Trimethylolpropan oder Pentaerythrit zusetzen.

Über die NCO-Gruppen verknüpft man den oben beschriebenen hydrophoben Block anschließend mit einem, zwei oder n hydrophilen Polyurethan-Blöcken.

- 35 Der hydrophile Polyurethan-Block A wird analog zu dem oben beschriebenen Block B synthetisiert, jedoch wählt man einen Überschuss der Verbindung, die zwei mit Isocyanat zur Reaktion befähigte Gruppen trägt, so dass A als OH-, SH- NH₂- oder NHR-terminierter Block bzw. als Gemisch OH-, SH- NH₂- oder NHR-terminierter
- 40 Blöcke anfällt, wobei R aus C₁-C₁₂-Alkyl oder C₆-C₁₄-Aryl gewählt wird.

- Als Diisocyanate können die oben genannten Diisocyanate eingesetzt werden, ganz besonders bevorzugt ist m-Tetramethylxyloldiisocyanat (TMXDI).
- 45

Zusätzlich zu Diisocyanaten und Diolen baut man in den Polyurethan-Block A hydrophile Endgruppen X^1 ein, und zwar mindestens eine pro Block. Als hydrophile Endgruppe führt man bevorzugt Carboxylgruppen ein, die beispielsweise durch Dihydroxycarbonsäuren wie Dimethylolpropionsäure ("DMPS") oder Citronensäure eingeführt werden können. In einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung führt man ein Sulfonsäuregruppen-haltiges Diol ein, beispielsweise das Michael-Addukt von Diethanolamin an Acrylamino-propansulfonsäure. Ganz besonders bevorzugtes Beispiel ist Dimethylolpropionsäure. Weiterhin lassen sich ausgewählte Diole als zusätzliche hydrophile Komponenten einbauen: Polyethylenglykole mit 2 bis 50 Ethylen-Einheiten und einem bevorzugten Molekulargewicht M_n im Bereich von 900 bis 2000 g, Polypropylenglykole mit 2 bis 20 Propyleneinheiten, Poly-THF-Derivate mit 2 bis 10 Tetramethyleneinheiten sowie Polyesterpolyole, vorzugsweise Polyesterdiole. Unter Polyesterpolyolen werden gesättigte, gegebenenfalls Ethergruppen enthaltende Polyester bzw. Polyether verstanden, die mindestens zwei freie Hydroxylgruppen pro Molekül enthalten, bevorzugt enthalten sie zwei bis zehn und besonders bevorzugt genau zwei freie Hydroxylgruppen pro Molekül. Die durchschnittlichen Formelgewichte M_n der Polyesterpolyole betragen von 250 bis 4000 g, bevorzugt von 450 bis 2000g.

Derartige Polyesterpolyole können beispielsweise in üblicher Weise durch Veresterung von einer oder mehrerer Dicarbonsäuren oder Tricarbonsäuren oder Mischungen von Dicarbonsäuren mit Tricarbonsäuren mit Diolen oder Triolen erhalten werden. Die Veresterung kann in Substanz oder auch durch azeotrope Veresterung in Anwesenheit eines Schleppmittels durchgeführt werden. Die Ausgangsstoffe für Polyesterpolyole sind dem Fachmann bekannt. Bevorzugt können als Dicarbonsäuren Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure, Pimelinsäure, ortho-Phthalsäure oder deren Isomere und Hydrierungsprodukte sowie veresterbare Derivate der vorstehend genannten Säuren wie beispielsweise Anhydride oder Dialkylester, beispielsweise Dimethylester oder Diethylester, eingesetzt werden. Als Diole kommen bevorzugt in Frage: Ethylenglykol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, Neopentylglykol, cis-1,2-Cyclohexandimethanol, trans-1,2-Cyclohexandimethanol, Polyglykole vom Typ des Ethylenglykols und 1,2-Propandiols sowie Diole mit mindestens einer weiteren funktionalen Gruppe wie beispielsweise Dimethylolpropionsäure.

Als Triole sind bevorzugt: Glycerin und Trimethylolpropan.

Zu den einsetzbaren Diolen gehören auch Polycaprolactondiole und Polycaprolactontriole, deren Herstellung dem Fachmann ebenfalls bekannt ist.

- 5 Als Polyetherpolyole kommen beispielsweise Umsetzungsprodukte von zwei- und/oder mehrwertigen Alkoholen mit einem oder mehreren Äquivalenten Ethylenoxid und/oder Propylenoxid in Frage. Bei Ethylenoxid-Propylenoxid-Mischkondensationsprodukten kann die Um-
- 10 setzung zweckmäßig so gesteuert werden, dass endständig überwiegend primäre Hydroxylgruppen erhalten werden. Weiterhin sind auch Polybutylenoxide einsetzbar. Die durchschnittlichen Formelgewichte M_n der Polyetherpolyole betragen von 250 bis 4000 g, bevorzugt von 450 bis 2000g.
- 15 Die Synthese des Polyurethan-Blocks A wird im Allgemeinen in Substanz oder in einem aprotischen Lösemittel durchgeführt, beispielsweise in Tetrahydrofuran, Diethylether, Diisopropylether, Chloroform, Dichlormethan, Di-n-butylether, Aceton, N-Methylpyrrolidon (NMP), Xylol, Toluol, Methylethylketon (MEK), Methyliso-
- 20 butylketon (MIBK) oder 1,4-Dioxan. Bevorzugte Reaktionstemperaturen liegen im Bereich von 10°C bis zum Siedepunkt des eingesetzten Lösemittels. Die Reaktion wird im Allgemeinen drucklos durchgeführt, jedoch sind auch Reaktionen in Autoklaven bei bis zu 20 bar geeignet.
- 25 Die oben beschriebenen hydrophilen Endgruppen X^1 fehlen dem hydrophoben Block B. Durch Umsetzung des hydrophoben Blocks B mit 2 Äquivalenten des Blocks A in Gegenwart einer die Urethanbildung katalysierenden Verbindung, wie z.B. Triethylamin, Dimethylcyclo-
- 30 hexylamin, N-Methylmorpholin, N,N'-Dimethylpiperazin, 2-(Dimethylaminoethoxy)-ethanol, Diazabicyclo-(2,2,2)-oktan und ähnliche sowie insbesondere organische Metallverbindungen wie Titansäure-ester, Eisenverbindungen wie z.B. Eisen-(III)-acetylacetonat, Zinnverbindungen, z.B. Zinndiacetat, Zinndioctoat, Zinndilaurat
- 35 oder die Dialkylderivate von Zinndialkylsalzen aliphatischer Carbonsäuren wie beispielsweise Dibutylzinndiacetat oder Dibutylzinndilaurat in Mengen von 0,0001 bis 0,1 Gew.-Teilen pro 100 Gew.-Teile Diol bzw. Diamin, erhält man die erfindungsgemäßen Polyurethan-Blockcopolymere.
- 40 Um die erfindungsgemäßen Polyurethan-Blockcopolymere der allgemeinen Formeln II oder III zu erhalten, setzt man dementsprechend den Block B mit einem beziehungsweise $n+1$ Äquivalenten A um.
- 45 Die erfindungsgemäße Verknüpfung der Blöcke A und B wird im Allgemeinen nach an sich bekannten Methoden in Substanz oder in einem der oben genannten Lösemittel durchgeführt. Bevorzugte Reak-

tionstemperaturen liegen im Bereich von 10°C bis zum Siedepunkt des eingesetzten Lösemittels. Die Reaktion wird im Allgemeinen drucklos durchgeführt, jedoch sind auch Reaktionen in Autoklaven bei bis zu 20 bar geeignet.

5

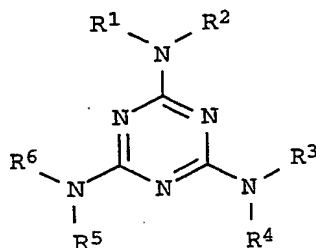
Zum weiteren Einsatz der erfindungsgemäßen Polyurethan-Blockcopolymere der allgemeinen Formeln I bis IV neutralisiert man stark saure hydrophile Gruppen wie Carboxylgruppen und Sulfonsäuregruppen mit Basen. Vorzugsweise neutralisiert man sie mit flüchtigen

- 10 Basen wie beispielsweise Ammoniak oder flüchtigen primären, sekundären oder tertiären Aminen, beispielsweise Methylamin, Ethylamin, Dimethylamin, Diethylamin, Trimethylamin, Triethylamin, Isopropylamin, Ethyldiisopropylamin, Di-n-butylamin, Ethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, Methyl-diethanolamin, n-Propyldiethanolamin oder n-Butyldiethanolamin.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft Melamin-haltige Polyurethan-Blockcopolymere sowie ein Verfahren zur Herstellung derselben aus den oben beschriebenen vernetzbaren Polyurethan-Blockcopolymeren. Dazu vermischt man die oben beschriebenen Polyurethan-Blockcopolymere der allgemeinen Formeln I bis IV mit einem oder mehreren Melaminderivaten der allgemeinen Formel V,

25

30



V

in denen die Variablen R¹ bis R⁶ gleich oder verschieden und wie folgt definiert sind:

35

Wasserstoff oder

CH₂-OR⁷ oder CH(OR⁷)₂ oder CH₂-N(R⁷)₂

40

wobei R⁷ gleich oder verschieden und ausgewählt aus

Wasserstoff,

- 45 C₁-C₁₂-Alkyl, verzweigt oder unverzweigt, beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl,

- 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, iso-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl und n-Dodecyl; bevorzugt C₁-C₆-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, 5 sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, besonders bevorzugt C₁-C₄-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl;
- 10 Alkoxyalkylen wie beispielsweise $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_m-\text{H}$, $(-\text{CHCH}_3-\text{CH}_2-\text{O})_m-\text{H}$, $(-\text{CH}_2-\text{CHCH}_3-\text{O})_m-\text{H}$, $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_m-\text{H}$, wobei m eine ganze Zahl von 1 bis 20, bevorzugt 1 bis 10 und besonders bevorzugt 1 bis 5 bedeutet.
- 15 Bevorzugt sind die Reste R¹, R³ und R⁵ verschieden.
- Besonders bevorzugt sind R¹ und R² gleich Wasserstoff, und besonders bevorzugt ist R³ und R⁴ gleich CH₂-OH. Ganz besonders bevorzugt sind R¹ und R² gleich Wasserstoff und R³ gleich CH₂-OH.
- 20 Melaminderivate der allgemeinen Formel V sind an sich bekannt und beispielsweise als Luwipal® der BASF Aktiengesellschaft und als Cymel® 327 der Firma Cytec im Handel erhältlich. Melaminderivate im Sinne der vorliegenden Erfindung liegen im Allgemeinen nicht
- 25 rein gemäß einer definierten Formel vor; üblicherweise werden intermolekulare Umlagerungen der Reste R¹ bis R⁶, also Um-Acetalisierungsreaktionen und Um-Aminalisierungsreaktionen, und auch zu einem gewissen Grade Kondensationsreaktionen und Abspaltungsreaktionen beobachtet. Die oben angegebene Formel V ist in dem Sinne
- 30 zu verstehen, dass sie die stöchiometrischen Verhältnisse der Substituenten definiert und auch intermolekulare Umlagerungsprodukte und Kondensationsprodukte und Abspaltungsprodukte mit umfasst.
- 35 Üblicherweise setzt man die erfindungsgemäßen Polyurethan-Blockcopolymere und Melaminderivate der allgemeinen Formel V in einem Gewichtsverhältnis in einem Bereich von 0,01 zu 1 bis 100 zu 1 ein, bevorzugt 0,1 zu 1 bis 50 zu 1 und besonders bevorzugt 1 zu 1 bis 10 zu 1.
- 40 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind vernetzbare Dispergierbindemittelsysteme, die nach dem vorstehenden Verfahren durch Mischen der Polyurethan-Blockcopolymere der allgemeinen Formeln I bis IV und eines oder mehrerer Melaminderivate
- 45 der allgemeinen Formel V erhältlich sind.

Die erfindungsgemäßen Farbmittelzubereitungen erhält man durch intensives Vermischen der erfindungsgemäßen Dispergierbindemittelsysteme mit einem oder mehreren in Wasser schwer löslichen Farbmitteln, beispielsweise in einer Kugelmühle. Vorzugsweise werden die erfindungsgemäßen Farbmittelzubereitungen so hergestellt, dass man auf die Isolierung der vernetzbaren Dispergierbindemittelsysteme verzichtet und die synthetisierten Polyurethan-Blockcopolymere der allgemeinen Formel I bis IV mit einem oder mehreren Melaminderivaten der allgemeinen Formel V, Wasser und einem oder mehreren in Wasser schwer löslichen Farbmittel vermischt, beispielsweise in einer Kugelmühle, bei Drücken von 1 bis 10 bar und Temperaturen von 0 bis 250°C. In einer Kugelmühle hergestellte Farbmittelzubereitungen werden auch als Anreibungen bezeichnet.

Die erfindungsgemäßen Farbmittelzubereitungen enthalten neben den vernetzbaren Polyurethan-Blockcopolymeren Wasser sowie in Wasser oder im Wasser/Lösungsmittel-Gemisch praktisch nicht lösliche, dispergierte feinteilige, organische oder anorganische Farbmittel, das sind nach der Definition in DIN 55944 Pigmente. Selbstverständlich können die erfindungsgemäßen Farbmittelzubereitungen auch Farbmittelmischungen enthalten, vorzugsweise liegt jedoch nur ein Farbmittel vor. Als Schönungsmittel können diese Pigmentzubereitungen im Farbton dem Pigment ähnliche lösliche Farbstoffe, insbesondere Direkt-, Säure- oder Reaktivfarbstoffe enthalten.

Im Folgenden sind Beispiele für geeignete Pigmente genannt, wobei Küpenfarbstoffe aufgrund der Überschneidungen mit den organischen Pigmenten mitaufgeführt sind.

Organische Pigmente:

35 - Monoazopigmente:

40

C.I. Pigment Brown 25; C.I. Pigment Orange 5, 13, 36 und 67; C.I. Pigment Red 1, 2, 3, 5, 8, 9, 12, 17, 22, 23, 31, 48:1, 48:2, 48:3, 48:4, 49, 49:1, 52:1, 52:2, 53, 53:1, 53:3, 57:1, 63, 112, 146, 170, 184, 210, 245 und 251; C.I. Pigment Yellow 1, 3, 73, 74, 65, 97, 151 und 183;

45

- Disazopigmente:

C.I. Pigment Orange 16, 34 und 44; C.I. Pigment Red 144, 166, 214 und 242; C.I. Pigment Yellow 12, 13, 14, 16, 17, 81, 83, 106, 113, 126, 127, 155, 174, 176 und 188;

13

- Anthanthronpigmente: C.I. Pigment Red 168 (C.I. Vat Orange 3);
- Anthrachinonpigmente: C.I. Pigment Yellow 147 und 177;
C.I. Pigment Violet 31;
- 5 - Anthrachinonpigmente: C.I. Pigment Yellow 147 und 177;
C.I. Pigment Violet 31;
- Anthrapyrimidinpigmente: C.I. Pigment Yellow 108 (C.I. Vat Yellow 20);
- 10 - Chinacridonpigmente: C.I. Pigment Red 122, 202 und 206;
C.I. Pigment Violet 19;
- Chinophthalonpigmente: C.I. Pigment Yellow 138;
- Dioxazinpigmente: C.I. Pigment Violet 23 und 37;
- 15 - Flavanthronpigmente: C.I. Pigment Yellow 24 (C.I. Vat Yellow 1);
- Indanthronpigmente: C.I. Pigment Blue 60 (C.I. Vat Blue 4) und 64 (C.I. Vat Blue 6);
- 20 - Isoindolinpigmente: C.I. Pigment Orange 69; C.I. Pigment Red 260; C.I. Pigment Yellow 139 und 185;
- Isoindolinonpigmente: C.I. Pigment Orange 61; C.I. Pigment Red 257 und 260; C.I. Pigment Yellow 109, 110, 173 und 185;
- 25 - Isoviolanthronpigmente: C.I. Pigment Violet 31 (C.I. Vat Violet 1);
- Metallkomplexpigmente: C.I. Pigment Yellow 117, 150 und 153; C.I. Pigment Green 8;
- 30 - Perinonpigmente: C.I. Pigment Orange 43 (C.I. Vat Orange 7); C.I. Pigment Red 194 (C.I. Vat Red 15);
- 35 - Perylenpigmente: C.I. Pigment Black 31 und 32; C.I. Pigment Red 123, 149, 178, 179 (C.I. Vat Red 23), 190 (C.I. Vat Red 29) und 224; C.I. Pigment Violet 29;
- Phthalocyaninpigmente: C.I. Pigment Blue 15, 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 15:6 und 16; C.I. Pigment Green 7 und 36;
- 40 - Pyranthronpigmente: C.I. Pigment Orange 51; C.I. Pigment Red 216 (C.I. Vat Orange 4);
- 45 - Thioindigopigmente: C.I. Pigment Red 88 und 181 (C.I. Vat Red 1); C.I. Pigment Violet 38 (C.I. Vat Violet 3);

14

- Triarylcarboniumpigmente: C.I. Pigment Blue 1, 61 und 62; C.I. Pigment Green 1; C.I. Pigment Red 81, 81:1 und 169; C.I. Pigment Violet 1, 2, 3 und 27; C.I. Pigment Black 1 (Anilinschwarz);
- C.I. Pigment Yellow 101 (Aldazingelb);
- C.I. Pigment Brown 22;

5

10 Küpenfarbstoffe (außer den bereits oben genannten):

- C.I. Vat Yellow 2, 3, 4, 5, 9, 10, 12, 22, 26, 33, 37, 46, 48, 49 und 50;
- C.I. Vat Orange 1, 2, 5, 9, 11, 13, 15, 19, 26, 29, 30 und 31;
- 15 - C.I. Vat Red 2, 10, 12, 13, 14, 16, 19, 21, 31, 32, 37, 41, 51, 52 und 61;
- C.I. Vat Violet 2, 9, 13, 14, 15, 17 und 21;
- C.I. Vat Blue 1 (C.I. Pigment Blue 66), 3, 5, 10, 12, 13, 14, 16, 17, 18, 19, 20, 22, 25, 26, 29, 30, 31, 35, 41, 42, 43, 64, 65, 66, 72 und 74;
- 20 - C.I. Vat Green 1, 2, 3, 5, 7, 8, 9, 13, 14, 17, 26, 29, 30, 31, 32, 33, 40, 42, 43, 44 und 49;
- C.I. Vat Brown 1, 3, 4, 5, 6, 9, 11, 17, 25, 32, 33, 35, 38, 39, 41, 42, 44, 45, 49, 50, 55, 57, 68, 72, 73, 80, 81, 82, 83 und 84;
- 25 - C.I. Vat Black 1, 2, 7, 8, 9, 13, 14, 16, 19, 20, 22, 25, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 34, 36, 56, 57, 58, 63, 64 und 65;

30 anorganische Pigmente:

- Weißpigmente: Titandioxid (C.I. Pigment White 6), Zinkweiß, Farbenzinkoxid; Zinksulfid, Lithopone; Bleiweiß;
- 35 - Schwarzpigmente: Eisenoxidschwarz (C.I. Pigment Black 11), Eisen-Mangan-Schwarz, Spinellschwarz (C.I. Pigment Black 27); Ruß (C.I. Pigment Black 7);
- Buntpigmente: Chromoxid, Chromoxidhydratgrün;
- 40 Chromgrün (C.I. Pigment Green 48); Cobaltgrün (C.I. Pigment Green 50); Ultramaringrün; Kobaltblau (C.I. Pigment Blue 28 und 36); Ultramarinblau; Eisenblau (C.I. Pigment Blue 27); Manganblau; Ultramarinviolett; Kobalt- und Manganviolett; Eisenoxi-
- 45 drot (C.I. Pigment Red 101); Cadmi-

- 15
umsulfoselenid (C.I. Pigment Red 108); Molybdatrot (C.I. Pigment Red 104); Ultramarinrot;
- 5 Eisenoxidbraun, Mischbraun, Spinell- und Korundphasen (C.I. Pigment Brown 24, 29 und 31), Chromorange;
- 10 Eisenoxidgelb (C.I. Pigment Yellow 42); Nickeltitangelb (C.I. Pigment Yellow 53; C.I. Pigment Yellow 157 und 164); Chromtitangelb; Cadmiumsulfid und Cadmiumzinksulfid (C.I. Pigment Yellow 37 und 35); Chromgelb (C.I. Pigment Yellow 34), Zinkgelb, Erdalkalichromate; Neapelgelb; Bismutvanadat (C.I. Pigment Yellow 184);
- 15
- 20 - Interferenzpigmente: Metalleffektpigmente auf der Basis beschichteter Metallplättchen; Perlglanzpigmente auf der Basis metalloxidbeschichteter Glimmerplättchen; Flüssigkristallpigmente.
- 25 Als bevorzugte Pigmente sind dabei Monoazopigmente (insbesondere verlackte BONS-Pigmente, Naphthol AS-Pigmente), Disazopigmente (insbesondere Diarylgelbpigmente, Bisacetessigsäureacetanilidpigmente, Disazopyrazolonpigmente), Chinacridonpigmente, Chinophthalonpigmente, Perinonpigmente, Phthalocyaninpigmente, Triarylcarboniumpigmente (Alkaliblaupigmente, verlackte Rhodamine, Farbstoffsalze mit komplexen Anionen), Isoindolinpigmente und Ruße zu nennen.
- 30
- 35 Beispiele für besonders bevorzugte Pigmente sind im einzelnen: C.I. Pigment Yellow 138, C.I. Pigment Red 122 und 146, C.I. Pigment Violet 19, C.I. Pigment Blue 15:3 und 15:4, C.I. Pigment Black 7, C.I. Pigment Orange 5, 38 und 43 und C.I. Pigment Green 7.
- 40 Diese Pigmente können vorteilhaft zur Erstellung von Ink-Jet-Tintensets auf Basis der erfindungsgemäßen Farbmittelzubereitungen eingesetzt werden. Der Gehalt der einzelnen Tinten an den jeweiligen Pigmenten ist dabei an die jeweiligen Erfordernisse (z.B.
- 45 Trichromie) anzupassen.

16

Folgende Pigmentkombinationen sind besonders zu empfehlen:

- C.I. Pigment Yellow 138, C.I. Pigment Violet 19, C.I. Pigment Blue 15:3 und C.I. Pigment Black 7;
- 5 - C.I. Pigment Yellow 138, C.I. Pigment Red 122, C.I. Pigment Blue 15:3 oder 15:4 und C.I. Pigment Black 7;
- C.I. Pigment Yellow 138, C.I. Pigment Violet 19, C.I. Pigment Blue 15:3, C.I. Pigment Black 7, C.I. Pigment Orange 43 und C.I. Pigment Green 7;
- 10 - C.I. Pigment Yellow 138, C.I. Pigment Red 122, C.I. Pigment Blue 15:3 oder 15:4, C.I. Pigment Black 7, C.I. Pigment Orange 5 und C.I. Pigment Green 7;
- 15 - C.I. Pigment Yellow 138, C.I. Pigment Red 122, C.I. Pigment Blue 15:3 oder 15:4, C.I. Pigment Black 7, C.I. Pigment Orange 38 und C.I. Pigment Green 7;
- 20 - C.I. Pigment Yellow 138, C.I. Pigment Red 122, C.I. Pigment Blue 15:3 oder 15:4, C.I. Pigment Black 7, C.I. Pigment Orange 43 und C.I. Pigment Green 7.

25 Die erfindungsgemäßen Farbmittelzubereitungen enthalten in der Regel 0,01 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 0,2 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 6 Gew.-% Pigment, wobei Mengen im Bereich von 1 bis 6 Gew.-% besonders geeignet sind.

30 Die ungelösten, dispergierten Pigmente sollten möglichst feinteilig sein. Bevorzugt haben 95%, besonders bevorzugt 99%, der Farbmittelteilchen einen mittleren Teilchendurchmesser 1 µm, vorzugsweise 0,5 µm und besonders bevorzugt bis 0,2 µm. Bevorzugt beträgt der mittlere Teilchendurchmesser mindestens 0,05 µm.

35 Wasser stellt den Hauptbestandteil der erfindungsgemäßen Farbmittelzubereitungen dar, wobei vollentsalztes Wasser, wie es beispielsweise durch die Verwendung eines Ionenaustauschers erhältlich ist, bevorzugt ist. Sein Gehalt beträgt üblicherweise 30 bis 40 95 Gew.-%. Für die erfindungsgemäßen Zubereitungen ist dabei ein Wassergehalt von 40 bis 60 Gew.-% bevorzugt.

Die erfindungsgemäßen Farbmittelzubereitungen weisen einen Gehalt von in der Regel 0,1 bis 40 Gew.-%, bevorzugt von 0,5 bis 30 45 Gew.-%, an erfindungsgemäßen Polyurethan-Blockcopolymeren auf.

Als weitere Komponente können die erfindungsgemäßen Farbmittelzubereitungen ein oder mehrere organische Lösungsmittel als Zusatz enthalten. Niedermolekulares Polytetrahydrofuran ist ein bevorzugter Zusatz, es kann allein oder vorzugsweise im Gemisch mit
5 einem oder mehreren schwer verdampfbaren, in Wasser löslichen oder mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmitteln eingesetzt werden.

Das bevorzugt verwendete Polytetrahydrofuran hat üblicherweise
10 ein mittleres Molekulargewicht M_w von 150 bis 500 g/mol, bevorzugt von 200 bis 300 g/mol und besonders bevorzugt von etwa 250 g/mol. Polytetrahydrofuran kann auf bekannte Weise über kationische Polymerisation von Tetrahydrofuran hergestellt werden. Dabei entstehen lineare Polytetramethylenglykole.

15

Als Zusatz eingesetzte andere organische Lösemittel sind im Allgemeinen schwer verdampfbare und damit eine wasserrückhaltende Wirkung besitzende organische Lösungsmittel, die in Wasser löslich oder mit Wasser mischbar sind. Unter schwer verdampfbaren
20 Lösemitteln sind dabei einen Siedepunkt $> 100^\circ\text{C}$ aufweisende Lösungsmittel zu verstehen.

Als Lösungsmittel eignen sich mehrwertige Alkohole, bevorzugt unverzweigte und verzweigte mehrwertige Alkohole mit 2 bis 8, insbesondere 3 bis 6, Kohlenstoffatomen, wie Ethylenglykol, 1,2- und
25 1,3-Propylenglykol oder Glycerin.

Weitere geeignete Lösungsmittel sind Polyethylen- und Polypropylenglykole, worunter auch die niederen Polymere (Di-, Tri- und
30 Tetramere) verstanden werden sollen, und deren Mono- (vor allem $\text{C}_1\text{-C}_6$ -, insbesondere $\text{C}_1\text{-C}_4$ -)alkylether. Bevorzugt sind Polyethylen- und Polypropylenglykole mit mittleren Molekulargewichten von 100 bis 1500 g/mol, insbesondere von 200 bis 800 g/mol, vor allem von 300 bis 500 g/mol. Als Beispiele seien Di-, Tri- und Tetra-
35 traethylenglykol, Diethylenglykolmonomethyl-, -ethyl-, -propyl- und -butylether, Triethylenglykolmonomethyl-, -ethyl-, -propyl- und -butylether, Di-, Tri- und Tetra-1,2- und -1,3-propylenglykol und Di-, Tri- und Tetra-1,2- und -1,3-propylenglykolmonomethyl-, -ethyl-, -propyl- und -butylether genannt.

40

Weiterhin als Lösungsmittel geeignet sind Pyrrolidon und N-Alkylpyrrolidone, deren Alkylkette vorzugsweise 1 bis 4, vor allem 1 bis 2, Kohlenstoffatome enthält. Beispiele für geeignete Alkylpyrrolidone sind N-Methylpyrrolidon, N-Ethylpyrrolidon und
45 N-(2-Hydroxyethyl)pyrrolidon.

Beispiele für besonders bevorzugte Lösungsmittel sind 1,2- und 1,3-Propylenglykol, Glycerin, Sorbit, Diethylenglykol, Polyethylenglykol (M_w 300 bis 500 g/mol), Diethylenglykolmonobutylether, Triethylenglykolmono-n-butylether, Pyrrolidon, N-Methylpyrrolidon und N-(2-Hydroxyethyl)pyrrolidon.

Polytetrahydrofuran kann auch mit einem oder mehreren (z.B. zwei, drei oder vier) der oben aufgeführten Lösungsmitteln gemischt werden.

10

Die erfindungsgemäßen Anreibungen enthalten in der Regel 0,1 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 2,5 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 bis 25 Gew.-%, und ganz besonders bevorzugt 10 bis 20 Gew.-%, Lösungsmittelkomponente.

15

Die Lösungsmittelkomponenten, insbesondere auch die genannten besonders bevorzugten Lösungsmittelkombinationen, kann vorteilhaft durch Harnstoff (in der Regel 0,5 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Farbmittelzubereitung) ergänzt werden, der die was-

20

serrückhaltende Wirkung des Lösungsmittelgemisches noch verstärkt.

Die erfindungsgemäßen Farbmittelzubereitungen können weitere Hilfsmittel, wie sie insbesondere für wässrige Ink-Jet-Tinten und in der Druck- und Lackindustrie üblich sind, enthalten. Genannt seien z.B. Konservierungsmittel wie beispielsweise 1,2-Benzisothiazolin-3-on (kommerziell erhältlich als Proxel-Marken der Fa. Avecia Lim.) und dessen Alkalimetallsalze, Glutardialdehyd und/oder Tetramethylolacetylendiharnstoff.

30

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Farbmittelzubereitungen zur Herstellung von wässrigen Tinten für den Ink-Jet oder Tintenstrahl-druck, ein Verfahren zur Herstellung von Tinten für den Ink-Jet oder Tintenstrahl-druck unter Verwendung der erfindungsgemäßen Farbmittelzubereitungen sowie die so hergestellten Tinten.

35

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Tinten erfolgt durch Verdünnen der erfindungsgemäßen Farbmittelzubereitungen mit Wasser. Dabei kann man neben Wasser auch noch weitere Lösemittel und Hilfsmittel zugeben.

40

Wasser stellt den Hauptbestandteil der erfindungsgemäßen Tinten dar, wobei vollentsalztes Wasser, wie es beispielsweise durch die Verwendung eines Ionenaustauschers erhältlich ist, bevorzugt ist. Sein Gehalt beträgt üblicherweise 50 bis 95 Gew.-%. Für die er-

45

findungsgemäßen Tinten ist dabei ein Wassergehalt von 60 bis 80 Gew.-% bevorzugt.

Die erfindungsgemäßen Tinten weisen einen Gehalt von in der Regel 5 0,1 bis 25 Gew.-%, bevorzugt von 0,5 bis 10 Gew.-%, an erfindungsgemäßen Polyurethan-Blockcopolymeren auf.

Als weitere Komponente können die erfindungsgemäßen Tinten organische Lösungsmittel als Zusatz enthalten. Niedermolekulares Polytetrahydrofuran ist ein bevorzugter Zusatz, es kann allein oder 10 vorzugsweise im Gemisch mit einem oder mehreren schwer verdampfbaren, in Wasser löslichen oder mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmitteln eingesetzt werden.

15 Das bevorzugt verwendete Polytetrahydrofuran hat üblicherweise ein mittleres Molekulargewicht M_w von 150 bis 500 g/mol, bevorzugt von 200 bis 300 g/mol und besonders bevorzugt von etwa 250 g/mol.

Wenn Polytetrahydrofuran im Gemisch mit weiteren organischen Lösungsmitteln vorliegt, werden hierfür im Allgemeinen schwer verdampfbare und damit eine wasserrückhaltende Wirkung besitzende organische Lösungsmittel eingesetzt, die in Wasser löslich oder mit Wasser mischbar sind. Unter schwer verdampfbaren Lösemitteln sind dabei einen Siedepunkt $> 100^\circ\text{C}$ aufweisende Lösungsmittel zu 25 verstehen.

Als Lösungsmittel eignen sich mehrwertige Alkohole, bevorzugt unverzweigte und verzweigte mehrwertige Alkohole mit 2 bis 8, insbesondere 3 bis 6, Kohlenstoffatomen, wie Ethylenglykol, 1,2- und 30 1,3-Propylenglykol oder Glycerin.

Weitere geeignete Lösungsmittel sind Polyethylen- und Polypropylenglykole, worunter auch die niederen Polymere (Di-, Tri- und Tetramere) verstanden werden sollen, und deren Mono- (vor allem 35 $\text{C}_1\text{-C}_6$ -, insbesondere $\text{C}_1\text{-C}_4$ -)alkylether. Bevorzugt sind Polyethylen- und Polypropylenglykole mit mittleren Molekulargewichten von 100 bis 1500 g/mol, insbesondere von 200 bis 800 g/mol, vor allem von 300 bis 500 g/mol. Als Beispiele seien Di-, Tri- und Tetraethylenglykol, Diethylenglykolmonomethyl-, -ethyl-, -propyl- und 40 -butylether, Triethylenglykolmonomethyl-, -ethyl-, -propyl- und -butylether, Di-, Tri- und Tetra-1,2- und -1,3-propylenglykol und Di-, Tri- und Tetra-1,2- und -1,3-propylenglykolmonomethyl-, -ethyl-, -propyl- und -butylether genannt.

45 Weiterhin als Lösungsmittel geeignet sind Pyrrolidon und N-Alkylpyrrolidone, deren Alkylkette vorzugsweise 1 bis 4, vor allem 1 bis 2, Kohlenstoffatome enthält. Beispiele für geeignete Alkyl-

pyrrolidone sind N-Methylpyrrolidon, N-Ethylpyrrolidon und N-(2-Hydroxyethyl)pyrrolidon.

Beispiele für besonders bevorzugte Lösungsmittel sind 1,2- und 5 1,3-Propylenglykol, Glycerin, Sorbit, Diethylenglykol, Polyethylenglykol (M_w 300 bis 500 g/mol), Diethylenglykolmonobutylether, Triethylenglykolmono-n-butylether, Pyrrolidon, N-Methylpyrrolidon und N-(2-Hydroxyethyl)pyrrolidon.

10 Polytetrahydrofuran kann auch mit einem oder mehreren (z.B. zwei, drei oder vier) der oben aufgeführten Lösungsmitteln gemischt werden.

Die erfindungsgemäßen Tinten enthalten in der Regel 0,1 bis 40 15 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 25 Gew.-%, und ganz besonders bevorzugt 10 bis 20 Gew.-% Lösungsmit- telkomponente.

Die Lösungsmittelkomponenten, insbesondere auch die genannten be- 20 sonders bevorzugten Lösungsmittelkombinationen, können vorteil- haft durch Harnstoff (in der Regel 0,5 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Farbmittelzubereitung) ergänzt werden, der die wasserrückhaltende Wirkung des Lösungsmittelgemisches noch ver- stärkt.

25 Weiterhin geeignete Zusätze sind Erythrit, Pentaerythrit, Pentite wie Arabit, Adonit und Xylit und Hexite wie Sorbit, Mannit und Dulcit.

30 Die erfindungsgemäßen Tinten können weitere Hilfsmittel, wie sie insbesondere für wässrige Ink-Jet-Tinten und in der Druck- und Lackindustrie üblich sind, enthalten. Genannt seien z.B. Konser- vierungsmittel wie beispielsweise 1,2-Benzisothiazolin-3-on (kom- merziell erhältlich als Proxel-Marken der Fa. Avecia Lim.) und 35 dessen Alkalimetallsalze, Glutardialdehyd und/oder Tetramethy- lolacetylendiharnstoff, Protectole®, Antioxidantien, Entgaser/ Entschäumer wie beispielsweise Acetylendirole und ethoxylierte Acetylendirole, die üblicherweise 20 bis 40 mol Ethylenoxid pro mol Acetylendiol enthalten und gleichzeitig auch dispergierend 40 wirken können, Mittel zur Regulierung der Viskosität, Verlaufs- hilfsmittel, Benetzer (z.B. benetzend wirkende Tenside auf der Basis von ethoxylierten oder propoxylierten Fett- oder Oxoalkoho- len, Propylenoxid/Ethylenoxid-Blockcopolymeren, Ethoxylaten von Ölsäure oder Alkylphenolen, Alkylphenothersulfaten, Alkylpolyg- 45 lycosiden, Alkylphosphonaten, Alkylphenylphosphonaten, Alkyl- phosphaten, Alkylphenylphosphaten oder bevorzugt Polyethersilo- xan-Copolymeren, insbesondere alkoxylierten 2-(3-Hydroxypro-

21

pyl)heptamethyltrisiloxanen, die in der Regel einen Block aus 7 bis 20, vorzugsweise 7 bis 12, Ethylenoxideinheiten und einen Block aus 2 bis 20, vorzugsweise 2 bis 10 Propylenoxideinheiten aufweisen und in Mengen von 0,05 bis 1 Gew.-% in den Farbmittel-
5 zubereitungen enthalten sein können), Antiabsetzmittel, Glanzverbesserer, Gleitmittel, Haftverbesserer, Hautverhinderungsmittel, Mattierungsmittel, Emulgatoren, Stabilisatoren, Hydrophobiermittel, Lichtschutzadditive, Griffverbesserer, Antistatikmittel, Basen wie beispielsweise Triethanolamin oder Säuren, speziell Carbonsäuren wie beispielsweise Milchsäure oder Zitronensäure zur
10 Regulierung des pH-Wertes. Wenn diese Mittel Bestandteil der erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen sind, beträgt ihre Gesamtmenge in der Regel 2 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Farbmittelzubereitung.

15

Die erfindungsgemäßen Tinten weisen üblicherweise eine dynamische Viskosität von 1 bis 20 mPa.s auf, vorzugsweise 2 bis 15 mPa.s auf, gemessen mit einem Rotationsviskosimeter der Fa. Haake nach DIN 53019-1.

20

Die Oberflächenspannung der erfindungsgemäßen Tinten beträgt in der Regel 24 bis 70 mN/m, insbesondere 30 bis 60 mN/m, gemessen mit einem Digital-Tensiometer K 10 der Fa. Krüss bei Raumtemperatur. Der pH-Wert der erfindungsgemäßen Farbmittelzubereitungen
25 liegt im Allgemeinen bei 5 bis 10, vorzugsweise bei 7 bis 9, gemessen mit einem pH-Meter 763 der Fa. Knick.

Die erfindungsgemäßen Tinten weisen eine besonders niedrige kinematische Viskosität auf, insbesondere im Vergleich zu solchen
30 Tinten, die ein herkömmliches polymeres Bindemittel enthalten.

Zur Formulierung der erfindungsgemäßen Tinten kann man so vorgehen, dass man ein oder mehrere erfindungsgemäße Polyurethan-Blockcopolymere mit Wasser, einem oder mehreren Pigmenten und ein-
35 nem oder mehreren Melaminderivaten der allgemeinen Formel V sowie gegebenenfalls Zusätzen zu Anreibungen vermischt, wie oben beschrieben. Möglich ist jedoch, das oder die Melaminderivate erst bei der Verdünnung mit Wasser und somit der abschließenden Formulierung der Tinte zuzusetzen.

40

Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zum Bedrucken von flächigen oder dreidimensionalen Substraten nach dem Ink-Jet-Verfahren unter Verwendung der erfindungsgemäßen Tinten. Dazu druckt man die erfindungsgemäßen Farbmittelzubereitungen auf das Substrat auf.
45

Beim Ink-Jet-Verfahren werden die üblicherweise wässrigen Tinten in kleinen Tröpfchen direkt auf das Substrat gesprüht. Man unterscheidet dabei ein kontinuierliches Verfahren, bei dem die Tinte gleichmäßig durch eine Düse gepresst und durch ein elektrisches Feld, abhängig vom zu druckenden Muster, auf das Substrat gelenkt wird, und ein unterbrochenes Tintenstrahl- oder "Drop-on-Demand"-Verfahren, bei dem der Tintenausstoß nur dort erfolgt, wo ein farbiger Punkt gesetzt werden soll. Bei dem letztgenannten Verfahren wird entweder über einen piezoelektrischen Kristall oder eine beheizte Kanüle (Bubble-Jet-Verfahren) Druck auf das Tintensystem ausgeübt und so die Tintentropfen herausgeschleudert. Solche Verfahrensweisen sind in Text. Chem. Color, Band 19 (8), Seiten 23 bis 29, 1987, und Band 21 (6), Seiten 27 bis 32, 1989, beschrieben.

Besonders geeignet sind die erfindungsgemäßen Tinten für das Continuous Ink-Jet-Verfahren und für das Verfahren mittels eines piezoelektrischen Kristalls.

Üblicherweise werden die nach dem Ink-Jet-Verfahren bedruckten Flächen mit Wärme behandelt, um die Drucke zu fixieren und das Dispergierbindemittelsystem zu vernetzen. Die Wärmeeinwirkung kann beispielsweise mit Wasserdampf oder Heißluft durchgeführt werden. Ein üblicher Temperaturbereich ist 150 bis 180°C für 5 bis 8 Minuten. Bei Heißluft empfiehlt sich, das bedruckte Textil bei 180 bis 200°C während etwa einer Minute zu behandeln.

In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung nimmt man thermisch oder durch aktinische Strahlung, vorzugsweise im UV-Bereich, initiierte Vernetzung vor.

Als Substratmaterialien sind geeignet:

- cellulosehaltige Materialien wie Papier, Pappe, Karton, Holz und Holzwerkstoffe, die auch lackiert oder anderweitig beschichtet sein können,
- metallische Materialien wie Folien, Bleche oder Werkstücke aus Aluminium, Eisen, Kupfer, Silber, Gold, Zink oder Legierungen dieser Metalle, die lackiert oder anderweitig beschichtet sein können,
- silikatische Materialien wie Glas, Porzellan und Keramik, die ebenfalls beschichtet sein können,

23

- polymere Materialien jeder Art wie Polystyrol, Polyamide, Polyester, Polyethylen, Polypropylen, Melaminharze, Polyacrylate, Polyacrylnitril, Polyurethane, Polycarbonate, Polyvinylchlorid, Polyvinylalkohole, Polyvinylacetate, Polyvinylpyrrolidone und entsprechende Copolymere und Blockcopolymere, biologisch abbaubare Polymere und natürliche Polymere wie Gelatine,
- 10 - textile Materialien wie Fasern, Garne, Zwirne, Maschenware, Webware, Non-wovens und konfektionierte Ware aus Polyester, modifiziertem Polyester, Polyestertermischgewebe, cellulosehaltige Materialien wie Baumwolle, Baumwollmischgewebe, Jute, Flachs, Hanf und Ramie, Viskose, Wolle, Seide, Polyamid, Polyamidmischgewebe, Polyacrylnitril, Triacetat, Acetat, Polycarbonat, Polypropylen, Polyvinylchlorid, Polyestertermikrofasern und Glasfasergewebe,
- 15 - Leder, sowohl Naturleder als auch Kunstleder, als Glatt-, Nappa- oder Velourleder,
- 20 - Lebensmittel und Kosmetika

Die erfindungsgemäßen Tinten zeichnen sich durch vorteilhafte Anwendungseigenschaften aus, vor allem gutem Anschreibverhalten und
25 gutem Dauerschreibverhalten (Kogation) sowie gutem Trocknungsverhalten. Sie ergeben Druckbilder hoher Qualität, d.h. hoher Brillanz und Farbtiefe sowie hoher Reib-, Licht-, Wasser- und Nassreibechtheit. Besonders geeignet sind sie zum Drucken auf gestrichenes und ungestrichenes Papier sowie Textil. Besonders vorteilhaft ist, dass sich das erfindungsgemäße Verfahren zum Bedrucken
30 von Textilien besonders schnell und mit hohem Durchsatz pro Zeiteinheit durchführen lässt. Außerdem wurde gefunden, dass Fixierung der Bedruckung auch nach mehreren Wäschen hervorragend ist. Desgleichen ist die Fixierung bei auch bei solchen Substraten
35 ausgezeichnet, die einmal oder mehrfach gebogen, geknickt oder gefaltet werden.

Eine weitere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind Substrate, insbesondere textile Substrate, die nach einem der oben
40 genannten erfindungsgemäßen Verfahren bedruckt wurden und sich durch besonders scharf gedruckte Bilder oder Zeichnungen mit ausgezeichneter Fixierung auszeichnen.

Die erfindungsgemäßen Dispergierbindemittelsysteme eignen sich
45 außerdem vorzüglich zur Verwendung in High-Solid-Lacksystemen. Weiterhin eignen sich die erfindungsgemäßen Dispergierbindemittelsysteme vorzüglich zur Verwendung in lösemittelfreien oder lö-

semittelarmen Lacken, das sind Lacke mit weniger als 5 Gew.-% Lösemittel, und in nicht-wässrigen Tinten. Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung sind daher die Verwendung der erfindungsgemäßen Dispergierbindemittelsysteme in High-Solid-Lacksystemen, in lösemittelfreien oder lösemittelarmen Lacken sowie in nicht-wässrigen Tinten. Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung sind außerdem High-Solid-Lacksysteme, lösemittelfreie und lösemittelarme Lacke und nicht-wässrige Tinten, enthaltend die erfindungsgemäßen Dispergierbindemittelsysteme.

10

Ganz besonders eignen sich die erfindungsgemäßen Farbmittelzubereitungen zur Verwendung in lösemittelhaltigen Lacken, wobei unter Lösemitteln in diesem Zusammenhang nicht-wässrige Lösemittel zu verstehen sind, und in Wasserbasislacken.

15

Ein weiterer, ganz besonders bevorzugter Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Dispergierbindemittelsysteme als Dispergierbinderadditiv für die Pigmentfärbung und den Pigmentdruck.

20

Erfindungsgemäß wird aus den oben beschriebenen Anreibungen eine Färbeflotte für die Pigmentfärbung beziehungsweise eine Druckpaste für den Pigmentdruck, speziell den textilen Pigmentdruck hergestellt. Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein

25 Verfahren zur Herstellung von Färbefлотten für die Pigmentfärbung und zur Herstellung von Druckpasten für den Pigmentdruck sowie die erfindungsgemäßen Färbefлотten und Druckpasten.

Das erfindungsgemäße Verfahren besteht darin, dass man die erfindungsgemäßen Anreibungen mit im Färbe- bzw. Druckprozess üblichen Hilfsmitteln mischt und den Farbmittelgehalt durch Verdünnen mit Wasser einstellt.

Das eingesetzte Wasser muss hierbei nicht vollständig entsalzt sein. Die Regel ist, dass teilentsalztes Wasser bzw. sehr weiches Wasser eingesetzt wird. Steht nicht genügend weiches Wasser zur Verfügung, werden in der Regel Komplexbildner (Wasserenthärter) eingesetzt um die Wasserhärte zu vermindern. Generell sind Verbindungen als Wasserenthärter im Pigmentfärbeprozess geeignet, die Ca^{2+} und Mg^{2+} Ionen maskieren. Besonders gut geeignete Wasserenthärter sind z.B. Nitrilotriessigsäure, Ethylendiamintetraessigsäure, Diethylentriaminpentaessigsäure, Hydroxyethylethylen-diamintriessigsäure oder Methylglycindiessigsäure. Die Menge des zugegebenen Wassers zur Herstellung der Färbeflotte richtet sich nach der auf dem Textil zu erzielenden Farbtiefe auf der einen

Seite und der mittels Foulard auf das Textil aufgetragenen Menge an Färbeflotte auf der anderen Seite.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Färbeflotten Zusätze enthalten beispielsweise Lösemittel. Als Lösemittel kommen die gleichen Lösemittel in Betracht, welche auch zur Herstellung der Anreibungen eingesetzt werden können. Bevorzugt werden Konzentrationen von 0 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt bis 5 Gew.-%.

- 10 Weiterhin können die erfindungsgemäßen Färbeflotten als Zusatz
Netzmittel enthalten, bevorzugt wenn sie als schaumarme Netzmittel gelten, da bei den hohen Turbulenzen im Färbeprozess Schaumbildung die Qualität der Färbung durch Bildung von Unequalitäten beeinträchtigt. Als Netzmittel werden beispielsweise eingesetzt:
- 15 Ethoxylierungs- und/oder Propoxylierungsprodukte von Fettalkoholen oder Propylenoxid-Ethylenoxid-Blockcopolymere, ethoxylierte oder propoxylierte Fett- oder Oxoalkohole, weiterhin Ethoxylate von Ölsäure oder Alkylphenolen, Alkylphenothersulfate, Alkylpolyglycoside, Alkylphosphonate, Alkylphenylphosphonate, Alkylphosphate, oder Alkylphenylphosphate.
- 20

Trockene textile Gewebe oder Gewirke, wie sie in der kontinuierlichen Pigmentfärbung eingesetzt werden, enthalten eine große Menge von Luft. Hier ist im Färbeprozess der Einsatz von Entlüftern notwendig. Diese basieren beispielsweise auf Polyethersiloxan-Copolymeren. Sie können in Mengen von 0,01 bis 2 g/l in den erfindungsgemäßen Färbeflotten enthalten sein.

Weiterhin kann man den erfindungsgemäßen Färbeflotten als Zusatz einen oder mehrere Griffverbesserer zusetzen. Hierbei handelt es sich in der Regel um Polysiloxane oder um Wachse (auf Basis von Polyethylen oder Polyethylenglykolen). Polysiloxane haben hierbei den Vorteil der Permanenz, während die Wachse langsam während des Gebrauchs ausgewaschen werden.

- 35 Die erfindungsgemäßen Färbeflotten weisen üblicherweise einen schwach sauren pH-Wert auf, vorzugsweise im Bereich von 4 bis 6,5. Die Viskositäten der erfindungsgemäßen Färbeflotten liegen bevorzugt im Bereich von unter 100 mPa.s. Die Oberflächenspannungen der erfindungsgemäßen Färbeflotten sind so einzustellen, dass ein Benetzen der Ware möglich ist. Gängig sind Oberflächenspannungen von kleiner 50 mN/m.
- 40

Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Färbeflotten. Das erfindungsgemäße Verfahren besteht im Vermischen der oben beschriebenen Anreibungen mit den oben aufgeführten Zusätzen wie weiteren

Lösemitteln, Entschäumen, Griffverbesserern, Emulgatoren und/oder Bioziden und Auffüllen mit Wasser bei Temperaturen von 0 bis 100°C und üblicherweise bei Normaldruck. Das Verfahren besteht üblicherweise in dem Verrühren der Komponenten in einem Mischbehälter, wobei Größe und Form des Mischbehälters unkritisch sind. Bevorzugt schließt sich an das Verrühren eine Klärfiltration an.

Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zum Färben von textilen Substraten unter Verwendung der oben beschriebenen erfindungsgemäßen Färbeflotten. Das Verfahren kann in den gängigen Maschinen durchgeführt werden. Bevorzugt sind Fou-lards, die als wesentliches Element zwei aufeinandergepresste Rollen enthalten, durch die das Textil geführt wird. Oberhalb der Rollen ist die Flüssigkeit eingefüllt und benetzt das Textil. Durch den Druck wird das Textil abgequetscht und ein konstanter Auftrag gewährleistet.

An den eigentlichen Färbeschritt schließt sich üblicherweise eine thermische Trocknung und Fixierung an, bevorzugt trocknet man bei Temperaturen von 100 bis 110°C über einen Zeitraum von 30 Sekunden bis 3 Minuten und fixiert man bei Temperaturen von 150°C bis 190°C über einen Zeitraum von 30 Sekunden bis 5 Minuten. Während des Trocknens und Fixierens vernetzen die erfindungsgemäß verwendeten Dispergierbinderadditive. Bevorzugt ist ein Verfahren zur Pigmentfärbung nach dem Klotzprozess. Die bedruckten und gefärbten Substrate zeichnen sich durch besondere Brillanz der Farben bei gleichzeitig hervorragendem Griff der bedruckten bzw. gefärbten Substrate aus. Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung sind daher Substrate, gefärbt nach dem oben beschriebenen Verfahren unter Verwendung der erfindungsgemäßen Färbeflotten.

Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der oben beschriebenen Dispergierbinderadditive für den Textildruck. Erfindungsgemäß arbeitet man zu diesem Zweck die oben beschriebenen Dispergierbinderadditive in eine Druckpaste ein. Vorteilhaft stellt man die erfindungsgemäße Druckpaste für den Textildruck aus den erfindungsgemäßen Anreibungen durch Mischen mit den im Druckprozess gängigen Hilfsmitteln und anschließende Einstellung des Farbmittelgehaltes durch Verdünnen mit Wasser her. Die Herstellung der Druckpaste erfolgt üblicherweise bei Temperaturen von 0 bis 200°C und bei Drücken von 1 bis 10 bar.

Die gängigen Hilfsmittel sind bekannt, vergleiche beispielsweise Ullmann's *Encyclopädie der technischen Chemie*, 4. Auflage, Stichwort: Textildruck, Bd. 22, S. 565 ff., Verlag Chemie, Weinheim, Deerfield/Florida, Basel; 1982. Als gängige Hilfsmittel seien

Verdicker, Fixierer, Griffverbesserer und Emulgatoren beispielhaft genannt.

Als Verdicker können natürliche oder synthetische Verdicker eingesetzt werden. Bevorzugt ist der Einsatz von synthetischen Verdickern, beispielsweise von im Allgemeinen flüssigen Lösungen von synthetischen Polymeren in beispielsweise Weißöl oder als wässrige Lösungen. Die Polymere enthalten Säuregruppen, die vollständig oder zu einem gewissen Prozentsatz mit Ammoniak neutralisiert werden. Beim Fixierprozess wird Ammoniak freigesetzt, wodurch der pH-Wert gesenkt wird und die eigentliche Fixierung beginnt.

Die erfindungsgemäße fertige Paste kann 30 bis 70 Gew.-% Weißöl enthalten. Wässrige Verdicker enthalten üblicherweise bis zu 25 Gew.-% Polymer. Wünscht man wässrige Formulierungen des Verdickers einzusetzen, so setzt man im Allgemeinen wässriges Ammoniak zu. Auch der Einsatz granulärer, fester Formulierungen des Verdickers ist denkbar, um Emissions-frei Pigmentdrucke herstellen zu können.

Die erfindungsgemäßen Pasten können weitere Fixiermittel enthalten. Der Zusatz von Fixiermitteln zu Druckpasten ist an sich bekannt. Bekannte und gut geeignete weitere Fixiermittel sind unter dem Namen Acrafix RF® (Fa. Bayer AG), Helizarin Fixierer S® und Helizarin Fixierer LF® (BASF Aktiengesellschaft) und Tabriprint Fixierer R® (Fa. CHT) kommerziell erhältlich.

Die erfindungsgemäßen Druckpasten können weiterhin Griffverbesserer enthalten, die üblicherweise aus Silikonen, insbesondere Polydimethylsiloxanen, und Fettsäureestern ausgewählt werden. Beispiele für kommerziell erhältliche Griffverbesserer, die den erfindungsgemäßen Druckpasten zugesetzt werden können, sind Acramin® Weichmacher SI (Bayer AG), Luprimol SIG® und Luprimol CW® (BASF Aktiengesellschaft).

Den erfindungsgemäßen Druckpasten können als weitere Zusätze ein oder mehrere Emulgatoren zugesetzt werden, insbesondere dann, wenn die Pasten Weißöl-haltige Verdicker enthalten und als Öl-in-Wasser-Emulsion anfallen. Beispiele für geeignete Emulgatoren sind aryl- oder alkylsubstituierte Polyglykolether. Kommerziell erhältliche Beispiele für geeignete Emulgatoren sind Emulgator W® (Bayer), Luprintol PE New® and Luprintol MP® (BASF Aktiengesellschaft), und Solegal W® (Hoechst AG).

Als weitere Zusätze kann man Brønsted-Säuren zusetzen, die insbesondere bei Pasten auf nicht-wässriger Basis erforderlich sind. Bevorzugt sind Ammoniumsalze anorganischer Säuren, beispielsweise Diammoniumhydrogenphosphat.

5

Der Pigmentdruck kann nach verschiedenen Verfahren durchgeführt werden, die an sich bekannt sind. In der Regel verwendet man eine Schablone, durch die man die Druckpaste mit einer Rakel presst. Dieses Verfahren gehört zu den Siebdruckverfahren. Das erfin-

- 10 dungsgemäße Pigmentdruckverfahren unter Verwendung der erfindungsgemäßen Druckpasten liefert bedruckte Substrate mit besonders hoher Brillanz und Farbtiefe der Drucke bei gleichzeitig ausgezeichnetem Griff der bedruckten Substrate. Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher Substrate, bedruckt nach dem
- 15 erfindungsgemäßen Verfahren unter Verwendung der erfindungsgemäßen Druckpasten. An den eigentlichen Druckschritt schließt sich üblicherweise eine thermische Trocknung und Fixierung an, bevorzugt trocknet man bei Temperaturen von 80 bis 110°C über einen Zeitraum von 30 Sekunden bis 3 Minuten und fixiert man bei Tempe-
- 20 raturen von 150°C bis 190°C über einen Zeitraum von 30 Sekunden bis 5 Minuten. Während dieser beiden Schritte vernetzt das erfindungsgemäß eingesetzte Dispergierbinderadditiv.

- Als Substratmaterialien sind geeignet: textile Materialien wie
- 25 Fasern, Garne, Zwirne, Maschenware, Webware, Non-wovens und konfektionierte Ware aus Polyester, modifiziertem Polyester, Polyestertermischgewebe, cellulosehaltige Materialien wie Baumwolle, Baumwollmischgewebe, Jute, Flachs, Hanf und Ramie, Viskose, Wolle, Seide, Polyamid, Polyamidmischgewebe, Polyacrylnitril,
- 30 Triacetat, Acetat, Polycarbonat, Polypropylen, Polyvinylchlorid, Polyestertermikrofasern und Glasfasergewebe.

Die Erfindung wird durch Arbeitsbeispiele erläutert.

35 1. Synthesebeispiele:

1.1. Synthese des A-Blocks:

- 142,86 g des Polyesterdiols Lupraphen® VP9327 von BASF Schwarz-
- 40 heide wurden mit 18,52 g (0,178 mol) Neopentylglykol, kommerziell erhältlich bei Acros Chemicals, 19,26 g Dimethylolpropionsäure (0,144 mol), kommerziell erhältlich bei Acros Chemicals, und 107,02 g (0,423 mol) 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (Lupranat® MES der BASF Aktiengesellschaft) in 287,7 g (324 ml) über Na de-
- 45 stilliertes Tetrahydrofuran gelöst und nach Zugabe von 0,05 g Di-n-butylzinndilaureat (Produkt Bärstab® DBTL/C von Fa. Bärlocher GmbH) auf 60°C erwärmt. Nachdem sich IR-spektroskopisch kein Iso-

cyanat mehr nachweisen ließ, wurde die Reaktion durch Abkühlen beendet.

1.2. Synthese des B-Blocks:

5

52,0 g (0,483 mol) Neopentylglykol und 178,45 (0,665 mol) m-Tetramethylxyloldiisocyanat (kommerziell erhältlich bei Fa. Cytec GmbH) wurden in 230,45 g (260 ml) Tetrahydrofuran gelöst und nach Zugabe von 0,13 g Di-n-butylzinndilaureat auf 60°C erwärmt, bis
10 der titrimetrisch bestimmte Isocyanat-Gehalt 4,2 Gew.-% betrug.

Zur titrimetrischen Bestimmung des Isocyanats wurde ein Aliquot der Reaktionslösung mit einem Überschuss an Di-n-butylamin versetzt, so dass die unverbrauchten Isocyanatgruppen abreagierten,
15 und das nicht umgesetzte Amin zurücktitriert. Die Methode ist in der Polyurethan-Chemie dem Fachmann bekannt.

1.3. Umsetzung zum Blockcopolymer ABA der allgemeinen Formel I:

20 100 g der unter 1.2. beschriebenen Lösung des B-Blocks wurden mit 800 g der unter 1.1. beschriebenen Lösung des A-Blocks vermischt und nach Zugabe von 0,2 g Di-n-butylzinndilaureat auf 60°C erwärmt. Als sich titrimetrisch kein Isocyanat mehr nachweisen ließ, wurde die in den A-Block eingebaute Dimethylolpropionsäure
25 durch Zugabe von 20,2 g Triethylamin neutralisiert und anschließend 835 ml Wasser zugegeben. Aus der so entstandenen Dispersion wurde das Tetrahydrofuran abdestilliert.

2. Herstellung einer Farbmittelzubereitung

30

In einer Kugelmühle (Dispermat AE 3-C der Fa. VAM Getzmann) wurden 6,0 g Pigment Blau 15:4 mit 43,27 g einer 41,6 Gew.-% Lösung des unter 1.3. hergestellten Blockcopolymers und 4,07 g Melamin-derivat Cymel® 327 der Fa. Cytec GmbH sowie 3,0 g 1,2-Propylen-
35 glykol und 0,03 g 1,2-Benzisothiazolin-3-on (10 Gew.-% in 1,2-Propylenglykol) in Gegenwart von Mahlkugeln dispergiert, bis eine mittlere Teilchengröße des Pigments von 189 nm erreicht wurde (bestimmt mit dem Gerät Coulter LS 230 der Fa. Coulter durch Laserbeugung). Anschließend wurden die Mahlkugeln abge-
40 trennt.

3. Herstellung einer Tinte für das Ink-Jet-Verfahren und Bedrucken von Substraten

45 20 g der unter 2. beschriebenen Farbmittelzubereitung wurden mit

6,0 g Polytetrahydrofuran der Molmasse 250, kommerziell erhältlich bei der BASF Aktiengesellschaft;

3,0 g Triethylenglykol-n-butylether

5

5,0 g Polyethylenglykol der Molmasse 400

6,0 g Glycerin

10

1,0 g Harnstoff

0,5 g des Tensids TegoWet260® und

0,5 g 1,2-Benzisothiazolin-3-on (10 Gew.-% in 1,2-Propylenglykol)

15

sowie 58 ml Wasser in einem Becherglas verrührt. Man erhielt 100 g einer Tinte. Die Viskosität betrug 3,92 mPa·s, der pH-Wert betrug 8,14.

20 Mit der oben beschriebenen Tinte wurde auf einem handelsüblichen Drucker der Fa. Epson (Stylus Color 3000) ein Testbild (vollflächig 25,5 cm·18 cm, Auflösung 720 dpi) gedruckt. Als Substrate wurden Papier sowie mit Papier kaschierte Baumwolle eingesetzt. Nach 15 Seiten Druck war keine Düse ausgefallen. Das bedruckte
25 Textil wurde durch Lagern in einem Trockenschrank bei 150°C 5 Minuten lang fixiert und anschließend die Gebrauchsechtheiten bestimmt:

Der Einsatz der Grauskala zur Bestimmung der Echtheiten ist beschrieben in ISO 105 A03 (DIN 54002, Reibechtheit) und ISO105-A02 (DIN 54001, Waschechtheit).

30

Reibechtheit trocken: 3-4

35

Reibechtheit nass: 3

Waschechtheit: 4

4. Herstellung einer Farbmittelzubereitung

40

In einem Schüttelautomat vom Typ Scandex (Fa. Lau) wurden 6,0 g Pigment Yellow 138 mit 43,27 g der unter 1.3 beschriebenen wässrigen Lösung des Blockcopolymers und 4,07 g Cymel® 327 der Fa. Cytec GmbH sowie 3,0 g Propylenglykol als organisches
45 Lösemittel und 0,03 g 1,2-Benisozthiazolon als 10 Gew.-% Lösung in Propylenglykol mit 4,68 ml Wasser in Gegenwart von Mahlkugeln dispergiert, bis das Pigment einen mittleren Teil-

chendurchmesser von 200 nm erreicht hatte (bestimmt mit dem Gerät Coulter LS 230 der Fa. Coulter durch Laserbeugung). Anschließend wurden die Mahlkugeln abgetrennt. Man erhielt eine einheitliche Anreibung.

5

5. Herstellung einer Färbeflotte

33 g der in Beispiel 4 beschriebenen Anreibung wurden in einem Becherglas mit 3 g Poly-THF 250 (kommerziell erhältlich von BASF Aktiengesellschaft), 1,5 g Triethylenglykol-mono-n-butylether, 2,5 g Polyethylenglykol mit einer mittleren Molmasse M_w 400 g, 3 g Glycerin, 0,5 g Harnstoff, 0,5 g Melaminharz Cymel® 327 der Fa. Cytec GmbH sowie jeweils 0,25 g des Tensids Tego Wet 260 und 1,2-Benzisothiazolon als 10 Gew.-% Lösung in Propylenglykol vermischt und mit Wasser zu 100 g aufgefüllt. Die so erhaltene Färbeflotte wurde über einen Filter (Porendurchmesser 1 μ m) klärfiltriert.

15

6. Pigmentfärbung mit der erfindungsgemäßen Färbeflotte

20

Die in Beispiel 5 erhaltene Färbeflotte wurde mit einem Foulard (Hersteller Fa. Mathis, Typ Nr. HVF12085) auf ein Polyester-Baumwoll-Gewebe (67/33) aufgetragen. Der Anpressdruck der Walzen betrug 2,6 bar. Es resultierte eine Flottenaufnahme von 55%. Die Auftragsgeschwindigkeit betrug 2 m/min. Anschließend wurde das Textil bei 110°C in einem Umluftschrank (Hersteller: Fa. Mathis, Typ Nr. LTF89534?) 60 s lang getrocknet (Umluft 50%). Die abschließende Fixierung erfolgte 30 s bei 190°C unter Umluft (100%).

25

30

Es wurden die folgenden Echtheiten bestimmt:

| | |
|-----------------------|-----|
| Bürstwäsche | 4-5 |
| Reibechtheit trocken: | 4-5 |
| Reibechtheit nass: | 4 |
| Waschechtheit: | 4 |

35

7. Herstellung einer Druckpaste

33 g der in Beispiel 4 beschriebenen Anreibung wurden in einem Becherglas mit 3 g Poly-THF 250 (kommerziell erhältlich von BASF Aktiengesellschaft), 1,5 g Triethylenglykol-mono-n-butylether, 2,5 g Polyethylenglykol mit einer mittleren Molmasse M_w 400 g, 3 g Glycerin, 0,5 g Harnstoff, 0,5 g Melaminharz (Cymel® der Fa. Cytec GmbH) sowie jeweils 0,25 g des Tensids Tego Wet 260 und 1,2-Benzisothiazolon als 10 Gew.-% Lösung in Propylenglykol unter Rühren vermischt und mit Wasser zu 100 g aufgefüllt. Zu dieser so erhaltenen Pig-

40

45

mentpaste wurde 2,8 g Lutexal® HIT (Produkt der BASF Aktiengesellschaft, Verdicker) gegeben und unter schnellem Rühren mit einem Schnellrührer eingearbeitet. Die so erhaltene Druckpaste wies eine Viskosität von 6,5 Pa.s auf.

5

8. Pigmentdruck mit der erfindungsgemäßen Druckpaste

Die in Beispiel 7 erhaltene Druckpaste wurde mit einer Rollraket, Durchmesser 8 mm, Zug 6 über eine Siebdruckschablone (120er Gaze) auf ein Baumwoll-Gewebe gedruckt. Anschließend wurde das Textil bei 80°C in einem Umluftschrank (Hersteller: Fa. Mathis, Typ Nr. LTF89534) 5 min lang getrocknet (Umluft 50%). Die abschließende Fixierung erfolgte über 5 min bei 150°C unter Umluft (100%).

15

Es wurden die folgenden Echtheiten bestimmt:

| | |
|-----------------------|-----|
| Reibechtheit trocken: | 4 |
| Reibechtheit nass: | 3-4 |
| Waschechtheit: | 4-5 |

20

Reibechtheiten wurden nach ISO 105 X12 und die Waschechtheit nach ISO 105 C2 bestimmt.

25

30

35

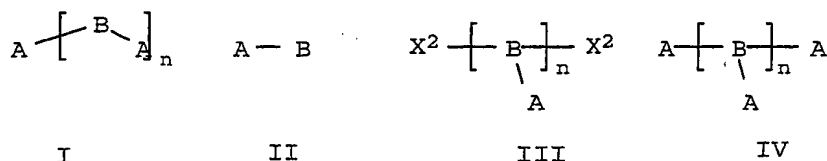
40

45

Patentansprüche

1. Polyurethan-Blockcopolymere der allgemeinen Formeln I bis IV

5



10

in denen die Variablen wie folgt definiert sind:

15

A ist ein Polyurethanblock, der mindestens eine hydrophile Endgruppe X^1 enthält,

B ist ein hydrophober Polyurethanblock,

20

X^1 , X^2 sind hydrophile Endgruppen, und

n ist eine ganze Zahl von 1 bis 20.

2. Polyurethan-Blockcopolymere nach Anspruch I, dadurch gekennzeichnet, dass die Blöcke A und B jeweils ein Formelgewicht M_n im Bereich von 600 bis 30.000 g aufweisen.

25

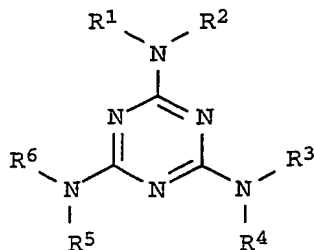
3. Verwendung der Polyurethan-Blockcopolymere nach Anspruch 1 oder 2 zur Herstellung vernetzbarer Dispergierbindemittelsysteme.

30

4. Verfahren zur Herstellung von vernetzbaren Dispergierbindemittelsystemen, dadurch gekennzeichnet, dass man ein oder mehrere Polyurethan-Blockcopolymere nach Anspruch 1 oder 2 mit einem oder mehreren Melaminderivaten der allgemeinen Formel V

35

40



V

45

mischt, in dem die Variablen wie folgt definiert sind:

R¹ bis R⁶ gleich oder verschieden und ausgewählt aus Wasserstoff oder CH₂-OR⁷ oder CH(OR⁷)₂ oder CH₂-N(R⁷)₂

5

wobei R⁷ gleich oder verschieden sind und ausgewählt aus

Wasserstoff,

10 C₁-C₁₂-Alkyl, verzweigt oder unverzweigt;

Alkoxyalkylen ausgewählt aus (-CH₂-CH₂-O)_m-H,
(-CHCH₃-CH₂-O)_m-H, (-CH₂-CHCH₃-O)_m-H, (-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-O)_m-H,
wobei

15

m eine ganze Zahl von 1 bis 20 ist.

5. Dispergierbindemittelsysteme, erhältlich nach dem Verfahren nach Anspruch 4.

20

6. Dispergierbindemittelsysteme nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass R¹ und R² gleich Wasserstoff gewählt werden.

7. Dispergierbindemittelsysteme nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass R³ gleich CH₂OH gewählt wird.

25

8. Farbmittelzubereitungen, enthaltend Dispergierbindemittelsysteme nach den Ansprüchen 3 bis 7, Wasser und ein feinteiliges anorganisches oder organisches Pigment.

30

9. Tinten für das Ink-Jet-Verfahren, enthaltend Farbmittelzubereitungen nach Anspruch 8.

10. Verfahren zum Bedrucken flächiger oder dreidimensionaler Substrate nach dem Ink-Jet-Verfahren unter Verwendung von Tinten nach Anspruch 9.

35

11. Flächige und dreidimensionale Substrate, erhältlich nach dem Verfahren nach Anspruch 10.

40

12. Verwendung der Dispergierbindemittelsysteme nach Anspruch 5 bis 7 in High-Solid-Lacksystemen.

13. High-Solid-Lacksysteme, enthaltend Dispergierbindemittelsysteme nach Anspruch 5 bis 7.

45

14. Verwendung der Farbmittelzubereitungen nach Anspruch 8 in lösemittelhaltigen Lacken.
15. Lösemittelhaltige Lacke, enthaltend Farbmittelzubereitungen nach Anspruch 8.
16. Verwendung der Dispergierbindemittelsysteme nach den Ansprüchen 5 bis 7 in lösemittelfreien oder lösemittelarmen Lacken oder lösemittelfreien oder lösemittelarmen Anstrichmitteln.
17. Verwendung der Farbmittelzubereitungen nach Anspruch 8 in Wasserbasislacken.
18. Wasserbasislacke, enthaltend Farbmittelzubereitungen nach Anspruch 8.
19. Verwendung der Dispergierbindemittelsysteme nach den Ansprüchen 5 bis 7 in nicht-wässrigen Tinten.
20. Nicht-wässrige Tinten, enthaltend Dispergierbindemittelsysteme nach den Ansprüchen 5 bis 7.
21. Verwendung von vernetzbaren Dispergierbindemittelsystemen nach den Ansprüchen 5 bis 7 als Dispergierbinderadditive für die Pigmentfärbung und den Pigmentdruck.
22. Verwendung von Dispergierbinderadditiven nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, dass die Blöcke A und B der Polyurethan-Blockcopolymere jeweils ein Formelgewicht M_n im Bereich von 600 bis 10.000 g aufweisen.
23. Färbeflotten für die Pigmentfärbung, enthaltend Dispergierbinderadditive nach Anspruch 21 oder 22.
24. Verfahren zur Herstellung von Färbeflotten nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, dass man Anreibungen, enthaltend ein feinteiliges Pigment und ein Dispergierbinderadditiv nach Anspruch 21 oder 22, und Wasser sowie optional einen oder mehrere Zusätze, ausgewählt aus Lösemitteln, Entschäumern, Griffverbesserern und Bioziden, miteinander verrührt und anschließend klärfiltrierte.
25. Verfahren zum Färben von Substraten unter Verwendung von Dispergierbinderadditiven nach Anspruch 21 oder 22 oder von Färbeflotten nach Anspruch 23 oder 24.

36

26. Substrate, gefärbt nach einem Verfahren gemäß Anspruch 25.
27. Druckpasten für den Pigmentdruck, enthaltend Dispergierbinderadditive nach Anspruch 21 oder 22.
- 5 28. Verfahren zur Herstellung von Druckpasten nach Anspruch 27, dadurch gekennzeichnet, dass man Anreibungen, enthaltend ein feinteiliges Pigment und ein Dispergierbinderadditiv nach Anspruch 21 oder 22, und Wasser sowie ein oder mehrere Zusätze, ausgewählt aus Verdickern, Fixiermitteln, Griffverbesserern, 10 Emulgatoren und Brønsted-Säuren, miteinander verrührt.
29. Verfahren zum Bedrucken von Substraten unter Verwendung von Dispergierbinderadditiven nach Anspruch 21 oder 22 oder von 15 Druckpasten nach Anspruch 27 oder 28.
30. Substrate, bedruckt nach einem Verfahren gemäß Anspruch 29.

20

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 02/10319

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08G18/08 C08G18/28 C09D11/00* C09B67/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08G C09D C09B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| X | WO 99 50364 A (AVECIA) 7 October 1999 (1999-10-07) cited in the application page 1, line 28 -page 4, line 39; claims 1-6,10,11; examples ---- | 1-3,5-11 |
| X | US 4 180 491 A (KIM ET AL) 25 December 1979 (1979-12-25) column 2, line 36 -column 8, line 60; claims 1,3-5; examples 15,28-39 ---- | 1,2 |
| X | US 5 594 087 A (KONIG ET AL) 14 January 1997 (1997-01-14) column 2, line 26 -column 5, line 51; claims 1-17; examples ----- -/-- | 1,2 |

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 December 2002

Date of mailing of the international search report

16/12/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bourgonje, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/10319

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| A | EP 0 827 973 A (BAYER) 11 March 1998 (1998-03-11) page 2, line 20 -page 5, line 17; claim 1; examples 1-4 ----- | 1,9 |
| A | US 5 962 620 A (REICH ET AL) 5 October 1999 (1999-10-05) column 2, line 60 -column 4, line 61 column 6, line 1 -column 10, line 10; claims 1-12 ----- | 1 |
| A | US 6 136 890 A (CARLSON ET AL) 24 October 2000 (2000-10-24) column 5, line 10 -column 13, line 26; claims 1-35 ----- | 1,9 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/10319

| Patent document cited in search report | | Publication date | | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---|---------------------|----|----------------------------|---------------------|
| WO 9950364 | A | 07-10-1999 | AU | 3265499 A | 18-10-1999 |
| | | | EP | 1090080 A1 | 11-04-2001 |
| | | | WO | 9950364 A1 | 07-10-1999 |
| | | | JP | 2002509975 T | 02-04-2002 |
| US 4180491 | A | 25-12-1979 | CA | 1096983 A1 | 03-03-1981 |
| | | | DE | 2752955 A1 | 15-06-1978 |
| | | | FR | 2372865 A1 | 30-06-1978 |
| | | | JP | 53090493 A | 09-08-1978 |
| | | | NL | 7712979 A | 05-06-1978 |
| | | | SE | 7713313 A | 02-06-1978 |
| US 5594087 | A | 14-01-1997 | DE | 4327481 A1 | 23-02-1995 |
| | | | AT | 151789 T | 15-05-1997 |
| | | | CA | 2129932 A1 | 17-02-1995 |
| | | | DE | 59402429 D1 | 22-05-1997 |
| | | | DK | 639595 T3 | 06-10-1997 |
| | | | EP | 0639595 A1 | 22-02-1995 |
| | | | ES | 2102742 T3 | 01-08-1997 |
| | | | JP | 7076614 A | 20-03-1995 |
| EP 827973 | A | 11-03-1998 | DE | 19636382 A1 | 12-03-1998 |
| | | | EP | 0827973 A1 | 11-03-1998 |
| | | | JP | 10183044 A | 07-07-1998 |
| | | | US | 5969002 A | 19-10-1999 |
| US 5962620 | A | 05-10-1999 | US | 5993972 A | 30-11-1999 |
| | | | EP | 0920467 A1 | 09-06-1999 |
| | | | WO | 9808884 A1 | 05-03-1998 |
| US 6136890 | A | 24-10-2000 | EP | 1056814 A1 | 06-12-2000 |
| | | | JP | 2002503746 T | 05-02-2002 |
| | | | WO | 9941320 A1 | 19-08-1999 |

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/10319

| | | |
|---|---|--|
| A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C08G18/08 C08G18/28 C09D11/00 C09B67/00 | | |
| Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK | | |
| B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C08G C09D C09B | | |
| Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen | | |
| Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, PAJ | | |
| C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN | | |
| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
| X | WO 99 50364 A (AVECIA) 7. Oktober 1999 (1999-10-07) in der Anmeldung erwähnt Seite 1, Zeile 28 -Seite 4, Zeile 39; Ansprüche 1-6,10,11; Beispiele ---- | 1-3,5-11 |
| X | US 4 180 491 A (KIM ET AL) 25. Dezember 1979 (1979-12-25) Spalte 2, Zeile 36 -Spalte 8, Zeile 60; Ansprüche 1,3-5; Beispiele 15,28-39 ---- | 1,2 |
| X | US 5 594 087 A (KONIG ET AL) 14. Januar 1997 (1997-01-14) Spalte 2, Zeile 26 -Spalte 5, Zeile 51; Ansprüche 1-17; Beispiele ----- -/- | 1,2 |
| <input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie | | |
| * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *G* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist | | |
| Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 2. Dezember 2002 | | Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 16/12/2002 |
| Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016 | | Bevollmächtigter Bediensteter Bourgonje, A |

Formblatt PCT/ISA210 (Blatt 2) (Juli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/10319

| C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN | | |
|--|--|--------------------|
| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
| A | EP 0 827 973 A (BAYER) 11. März 1998 (1998-03-11) Seite 2, Zeile 20 -Seite 5, Zeile 17; Anspruch 1; Beispiele 1-4 --- | 1,9 |
| A | US 5 962 620 A (REICH ET AL) 5. Oktober 1999 (1999-10-05) Spalte 2, Zeile 60 -Spalte 4, Zeile 61 Spalte 6, Zeile 1 -Spalte 10, Zeile 10; Ansprüche 1-12 --- | 1 |
| A | US 6 136 890 A (CARLSON ET AL) 24. Oktober 2000 (2000-10-24) Spalte 5, Zeile 10 -Spalte 13, Zeile 26; Ansprüche 1-35 ----- | 1,9 |

INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/10319

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|---|--|
| WO 9950364 A | 07-10-1999 | AU 3265499 A EP 1090080 A1 WO 9950364 A1 JP 2002509975 T | 18-10-1999 11-04-2001 07-10-1999 02-04-2002 |
| US 4180491 A | 25-12-1979 | CA 1096983 A1 DE 2752955 A1 FR 2372865 A1 JP 53090493 A NL 7712979 A SE 7713313 A | 03-03-1981 15-06-1978 30-06-1978 09-08-1978 05-06-1978 02-06-1978 |
| US 5594087 A | 14-01-1997 | DE 4327481 A1 AT 151789 T CA 2129932 A1 DE 59402429 D1 DK 639595 T3 EP 0639595 A1 ES 2102742 T3 JP 7076614 A | 23-02-1995 15-05-1997 17-02-1995 22-05-1997 06-10-1997 22-02-1995 01-08-1997 20-03-1995 |
| EP 827973 A | 11-03-1998 | DE 19636382 A1 EP 0827973 A1 JP 10183044 A US 5969002 A | 12-03-1998 11-03-1998 07-07-1998 19-10-1999 |
| US 5962620 A | 05-10-1999 | US 5993972 A EP 0920467 A1 WO 9808884 A1 | 30-11-1999 09-06-1999 05-03-1998 |
| US 6136890 A | 24-10-2000 | EP 1056814 A1 JP 2002503746 T WO 9941320 A1 | 06-12-2000 05-02-2002 19-08-1999 |